

# PATENT COOPERATION TREATY

EO/US  
PCT/JP00/02645

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**

**NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing: <div style="text-align: center;">01 November 2001 (01.11.01)</div>	
International application No.: <div style="text-align: center;">PCT/JP00/02645</div>	Applicant's or agent's file reference: <div style="text-align: center;">P-34734</div>
International filing date: <div style="text-align: center;">21 April 2000 (21.04.00)</div>	Priority date: <div style="text-align: center;"> </div>
Applicant: <div style="text-align: center;">MAEDA, Mutsumi et al</div>	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  

21 June 2001 (21.06.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p style="text-align: center;"><b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer:</p> <p style="text-align: center;">J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	--

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 19 OCT 2001

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 P-34734	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/02645	国際出願日 (日.月.年) 21.04.00	優先日 (日.月.年)
国際特許分類 (IPC) Int.Cl <sup>7</sup> C08G65/48		
出願人 (氏名又は名称) 旭化成株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で \_\_\_\_\_ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☒ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

RECEIVED  
DEC 11 2001  
TECHNOLOGY CENTER 1700

国際予備審査の請求書を受理した日 21.06.01	国際予備審査報告を作成した日 03.10.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉澤 英一	4 J 9543
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- |                          |            |   |       |        |                      |
|--------------------------|------------|---|-------|--------|----------------------|
| <input type="checkbox"/> | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 明細書        | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | PCT19条の規定に基づき補正されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 請求の範囲      | 第 | _____ | 項、     | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 図面         | 第 | _____ | ページ/図、 | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 出願時に提出されたもの          |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの |
| <input type="checkbox"/> | 明細書の配列表の部分 | 第 | _____ | ページ、   | _____ 付の書簡と共に提出されたもの |

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- ☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- ☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
- ☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- ☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
- ☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- ☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- ☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項
- ☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

11-13

有

請求の範囲

1-10, 14, 15

無

進歩性(IS)

請求の範囲

有

請求の範囲

1-15

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-15

有

請求の範囲

無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

国際調査報告で示した文献1(EP 546497 A)には、ポリフェニレンエーテル変性体の製造方法において、ポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸等の変性剤とを所定重量割合配合した混合物を反応させること、及び、該反応を芳香族炭化水素溶媒中で行い、該反応温度が110℃であることが記載されている。

国際調査報告で示した文献2(JP 4-239036 A)には、ポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸等の変性剤とを所定重量割合配合した混合物を反応させて変性ポリフェニレンエーテルを製造するに際し、100℃～390℃の温度範囲で加熱することにより反応させることが記載されている。

国際調査報告で示した文献3(JP 3-35020 A)には、ポリフェニレンエーテルの改変方法において、ポリフェニレンエーテルと無水マレイン酸等の変性剤とを所定重量割合配合した混合物を反応させること、及び、該反応を80～175℃の温度で行うことが記載されている。

## ・請求の範囲7, 9, 14, 15

上記文献1-3に記載された発明と実質的に差異はなく、よって、請求の範囲7, 9, 14, 15は新規性を有しない。

## ・請求の範囲8

上記文献1, 3に記載された発明と実質的に差異はなく、よって、請求の範囲8は新規性を有しない。

## ・請求の範囲10

上記文献2, 3に記載された発明と実質的に差異はなく、よって、請求の範囲10は新規性を有しない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## VII. 国際出願の不備

この国際出願の形式又は内容について、次の不備を発見した。

請求の範囲 1 - 15 に記載された発明は、発明の詳細な説明中の本願発明と比較するために挙げた比較例 3 を含んだものとして記載されているので、請求の範囲 1 - 15 に係る発明の記載と発明の詳細な説明の記載との整合性がない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

## 第 V 欄の続き

## ・請求の範囲 1-6

上記文献 1-3 に記載された発明には、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂における、式 2 で表される転移構造の含有量、融点及び平均粒径について記載されていない点で、請求の範囲 1-6 と一応相違しているが、両者は製造方法として実質的に差異はない以上、上記文献 1-3 に記載された発明にも請求の範囲 1-6 と同様の転移構造の含有量、融点及び平均粒径を有しているものと認められる。

したがって、請求の範囲 1-6 に記載された発明は、上記文献 1-3 に記載された発明と実質的に差異はなく、よって、新規性を有しない。

## ・請求の範囲 11-13

ポリフェニレンエーテルと変性剤を反応させるに際し、パドルドライヤー、ヘンシェルミキサー及びホッパーを用いること自体は、当該分野における周知の技術である。したがって、請求の範囲 11-13 に記載された発明は進歩性を有しない。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

P C T

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
 [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 P-34734	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J.P00/02645	国際出願日 (日.月.年) 21.04.00	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 旭化成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
 この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C 08 G 65 / 48

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C 08 G 65 / 00 - 65 / 48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 546497, A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 16. 6月. 1993 (16. 06. 93) 特許請求の範囲 & JP, 5-271405, A & US, 53268 13, A	1-9, 11-15
X	JP, 4-239036, A (旭化成工業株式会社) 26. 8月. 1992 (26. 08. 92) 特許請求の範囲及び【0017】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 9-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 05. 00

国際調査報告の発送日

06.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一



4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-35020, A (シェル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ) 15. 2月. 1991 (15. 02. 91) 特許請求の範囲、第6頁左下欄第2-5行、第7頁左下欄第10-13行、第8頁右下欄第15-18行、及び、実施例1-4 & EP, 403023, A&AU, 9057021, A&CA, 2018682, A&CN, 1048046, A&BR, 9002795, A&US, 5310820, A	1-15
A	JP, 5-148357, A (旭化成工業株式会社) 15. 6月. 1993 (15. 06. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 63-503392, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 8. 12月. 1988 (08. 12. 88) 特許請求の範囲 & WO, 87/07279, A&US, 5015698, AKR, 9709193, B&BR, 8707316, A&AU, 8773297, A&EP, 248263, A	1-15
A	JP, 63-500803, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 24. 3月. 1988 (24. 03. 88) 特許請求の範囲 & WO, 87/00540, A&NL, 8502116, A&AU, 8661996, A&EP, 232363, B&BR, 8606822, A&US, 4888397, A&DE, 3670091, T2&KR, 9411161, B	1-15

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

特許協力条約に基づく出願

願 書

出願人は、この国際出願が特許協力条約に従って処理されることを請求する。

受理官庁記入欄 国際出願番号
国際出願日
(受付印) PCT 21.4.00 受領印

出願人又は代理人の登録番号  
(希望する場合、最大12字)

P-34734

第 I 欄 発明の名称

変性されたポリフェニレンエーテル樹脂

09/869660

第 II 欄 出願人

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

旭化成工業株式会社  
ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA  
〒530-8205 日本国大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号  
2-6, Dojimahama 1-chome, Kita-ku, Osaka-shi, OSAKA 530-8205  
J A P A N

☐ この欄に記載した者は、  
発明者でもある。

電話番号:

ファクシミリ番号:

加入電話番号:

国籍(国名):

日本国 JAPAN

住所(国名):

日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐

すべての指定国

☒

米国を除くすべての指定国

☐

米国のみ

☐

追記欄に記載した指定国

第 III 欄 その他の出願人又は発明者

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

前田 睦 MAEDA Mutsumi  
〒299-0261 日本国千葉県袖ヶ浦市福王台三丁目10番地1 5-43  
5-43, 10-1, Fukuodai 3-chome, Sodegaura-shi, Chiba 299-0261  
J A P A N

この欄に記載した者は  
次に該当する:

☐ 出願人のみである。

☒ 出願人及び発明者である。

☐ 発明者のみである。  
(ここにシ印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名):

日本国 JAPAN

住所(国名):

日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である:

☐

すべての指定国

☐

米国を除くすべての指定国

☒

米国のみ

☐

追記欄に記載した指定国

☒ その他の出願人又は発明者が縦便に記載されている。

第 IV 欄 代理人又は共通の代表者、通知のあて名

次に記載された者は、国際機関において出願人のために行動する:

☒

代理人

☐

共通の代表者

氏名(名称)及びあて名: (姓・名の順に記載; 法人は公式の完全な名称を記載; あて名は郵便番号及び国名も記載)

弁理士(10564) 小 栗 昌 平 OGURI Shohei  
弁理士(10547) 本 多 弘 徳 HONDA Hironori  
弁理士(10858) 市 川 利 光 ICHIKAWA Toshimitsu  
弁理士(11510) 高 松 猛 TAKAMATSU Takeshi  
弁理士(9034) 栗 宇 百 合 子 KURIU Yuriko  
〒107-6028 日本国東京都港区赤坂一丁目12番32号  
アーク森ビル28階 栄光特許事務所  
Eikoh Patent Office, 28th Floor, ARK Mori Building,  
12-32, Akasaka 1-chome, Minato-ku, Tokyo 107-6028 JAPAN

電話番号:

03-5561-3990

ファクシミリ番号:

03-5561-3995

加入電話番号:

☐ 通知のためのあて名: 代理人又は共通の代表者が選任されておらず、上記枠内に特に通知が送付されるあて名を記載している場合は、シ印を付す。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第III欄の続き その他出願人又は発明者

この欄を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

氏名(名称)及びあて名：(姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載)

足立 弘明 ADACHI Hiroaki

〒233-0007 日本国神奈川県横浜市港南区大久保三丁目36-5 2-201

2-201, 36-5, Ookubo 3-chome, Kounan-ku, Yokohama-shi, Kanagawa

233-0007 JAPAN

この欄に記載した者は、  
次に該当する：☐ 出願人のみである。☒ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名)： 日本国 JAPAN

住所(国名)： 日本国 JAPAN

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☒ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名：(姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する：☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名)：

住所(国名)：

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名：(姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する：☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名)：

住所(国名)：

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国

氏名(名称)及びあて名：(姓・名の順に記載；法人は公式の完全な名称を記載；あて名は郵便番号及び国名も記載)

この欄に記載した者は、  
次に該当する：☐ 出願人のみである。☐ 出願人及び発明者である。☐ 発明者のみである。  
(ここにレ印を付したとき  
は、以下に記入しないこと)

国籍(国名)：

住所(国名)：

この欄に記載した者は、次の

指定国についての出願人である：

☐ すべての指定国☐ 米国を除くすべての指定国☐ 米国のみ☐ 追記欄に記載した指定国☐ その他の出願人又は発明者が他の欄に記載されている。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## 第Ⅴ欄 国の番号

規則 4.9(a)の規定に基づき次の指定を.....(該当する□にレ印を付すこと：少なくとも1つの□に.....(付すこと)。  
 左の欄に記入

- ☐ **AP** **ARIPO** 中絶中 : **GH** ガーナ Ghana, **GM** ガンビア Gambia, **KE** ケニア Kenya, **LS** レソト Lesotho, **NW** マラウイ Malawi, **SD** スーダン Sudan, **SL** シエラ・レオネ Sierra Leone, **SZ** スワジランド Swaziland, **TZ** タンザニア United Republic of Tanzania, **UG** ウガンダ Uganda, **ZW** ジンバブエ Zimbabwe, 及びハラレポコトコルと特許協力条約の締結国である他の国
- ☐ **EA** **ユーラシア** 中絶中 : **AM** アルメニア Armenia, **AZ** アゼルバイジャン Azerbaijan, **BY** ベラルーシ Belarus, **KG** キルギス Kyrgyzstan, **KZ** カザフスタン Kazakhstan, **MD** モルドヴァ Republic of Moldova, **RU** ロシア Russian Federation, **TJ** タジキスタン Tajikistan, **TM** トルクメニスタン Turkmenistan, 及びユーラシア特許条約と特許協力条約の締結国である他の国
- ☒ **EP** **ヨーロッパ** 中絶中 : **AT** オーストリア Austria, **BE** ベルギー Belgium, **CH** and **LI** スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein, **CY** キプロス Cyprus, **DE** ドイツ Germany, **DK** デンマーク Denmark, **ES** スペイン Spain, **FI** フィンランド Finland, **FR** フランス France, **GB** 英国 United Kingdom, **GR** ギリシャ Greece, **IE** アイルランド Ireland, **IT** イタリア Italy, **LU** ルクセンブルグ Luxembourg, **MC** モナコ Monaco, **NL** オランダ Netherlands, **PT** ポルトガル Portugal, **SE** スウェーデン Sweden, 及びヨーロッパ特許条約と特許協力条約の締結国である他の国
- ☐ **OA** **OAPI** 中絶中 : **BF** ブルキナ・ファソ Burkina Faso, **BJ** ベナン Benin, **CF** 中央アフリカ Central African Republic, **CG** コンゴ Congo, **CI** コートジボアール Côte d'Ivoire, **CM** カメルーン Cameroon, **GA** ガボン Gabon, **GN** ギニア Guinea, **GW** ギニア・ビサウ Guinea-Bissau, **ML** マリ Mali, **MR** モリタニア Mauritania, **NE** ニジェール Niger, **SN** セネガル Senegal, **TD** チャド Chad, **TG** トーゴ Togo, 及びアフリカ知的所有権機構のメンバー国と特許協力条約の締結国である他の国 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

**EU** **EU** 中絶中 (他の種類の保護又は取扱いを求める場合には点線の上に記載する)

- |   |  |
|---|--|
| <input type="checkbox"/> <b>AE</b> アラブ首長国連邦 United Arab Emirates                              | <input type="checkbox"/> <b>LR</b> リベリア Liberia  |
| <input type="checkbox"/> <b>AL</b> アルバニア Albania  | <input type="checkbox"/> <b>LS</b> レソト Lesotho   |
| <input type="checkbox"/> <b>AM</b> アルメニア Armenia  | <input type="checkbox"/> <b>LT</b> リトアニア Lithuania   |
| <input type="checkbox"/> <b>AT</b> オーストリア Austria   | <input type="checkbox"/> <b>LU</b> ルクセンブルグ Luxembourg  |
| <input type="checkbox"/> <b>AU</b> オーストラリア Australia  | <input type="checkbox"/> <b>LV</b> ラトヴィア Latvia  |
| <input type="checkbox"/> <b>AZ</b> アゼルバイジャン Azerbaijan  | <input type="checkbox"/> <b>MA</b> モロッコ Morocco  |
| <input type="checkbox"/> <b>BA</b> ボスニア・ヘルツェゴヴィナ Bosnia and Herzegovina                       | <input type="checkbox"/> <b>MD</b> モルドヴァ Republic of Moldova                                   |
|   | <input type="checkbox"/> <b>MG</b> マダガスカル Madagascar   |
|   | <input type="checkbox"/> <b>MK</b> マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 The former Yugoslav Republic of Macedonia |
| <input type="checkbox"/> <b>BB</b> バルバドス Barbados   | <input type="checkbox"/> <b>MN</b> モンゴル Mongolia   |
| <input type="checkbox"/> <b>BG</b> ブルガリア Bulgaria   | <input type="checkbox"/> <b>MW</b> マラウイ Malawi   |
| <input type="checkbox"/> <b>BR</b> ブラジル Brazil  | <input type="checkbox"/> <b>MX</b> メキシコ Mexico   |
| <input type="checkbox"/> <b>BY</b> ベラルーシ Belarus  | <input type="checkbox"/> <b>NO</b> ノールウェー Norway   |
| <input type="checkbox"/> <b>CA</b> カナダ Canada   | <input type="checkbox"/> <b>NZ</b> ニュー・ジーズランド New Zealand                                      |
| <input type="checkbox"/> <b>CH</b> and <b>LI</b> スイス及びリヒテンシュタイン Switzerland and Liechtenstein | <input type="checkbox"/> <b>PL</b> ポーランド Poland  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>CN</b> 中国 China  | <input type="checkbox"/> <b>PT</b> ポルトガル Portugal  |
| <input type="checkbox"/> <b>CR</b> コスタリカ Costa Rica   | <input type="checkbox"/> <b>RO</b> ルーマニア Romania   |
| <input type="checkbox"/> <b>CU</b> キューバ Cuba  | <input type="checkbox"/> <b>RU</b> ロシア Russian Federation                                      |
| <input type="checkbox"/> <b>CZ</b> チェッコ Czech Republic  | <input type="checkbox"/> <b>SD</b> スーダン Sudan  |
| <input type="checkbox"/> <b>DE</b> ドイツ Germany  | <input type="checkbox"/> <b>SE</b> スウェーデン Sweden   |
| <input type="checkbox"/> <b>DK</b> デンマーク Denmark  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>SG</b> シンガポール Singapore                                 |
| <input type="checkbox"/> <b>DM</b> ドミニカ Dominica  | <input type="checkbox"/> <b>SI</b> スロヴェニア Slovenia   |
| <input type="checkbox"/> <b>EE</b> エストニア Estonia  | <input type="checkbox"/> <b>SK</b> スロヴァキア Slovakia   |
| <input type="checkbox"/> <b>ES</b> スペイン Spain   | <input type="checkbox"/> <b>SL</b> シエラ・レオネ Sierra Leone  |
| <input type="checkbox"/> <b>FI</b> フィンランド Finland   | <input type="checkbox"/> <b>TJ</b> タジキスタン Tajikistan   |
| <input type="checkbox"/> <b>GB</b> 英国 United Kingdom  | <input type="checkbox"/> <b>TM</b> トルクメニスタン Turkmenistan                                       |
| <input type="checkbox"/> <b>GD</b> グレナダ Grenada   | <input type="checkbox"/> <b>TR</b> トルコ Turkey  |
| <input type="checkbox"/> <b>GE</b> グルジア Georgia   | <input type="checkbox"/> <b>TT</b> トリニダード・トバゴ Trinidad and Tobago                              |
| <input type="checkbox"/> <b>GH</b> ガーナ Ghana  | <input type="checkbox"/> <b>TZ</b> タンザニア United Republic of Tanzania                           |
| <input type="checkbox"/> <b>GM</b> ガンビア Gambia  | <input type="checkbox"/> <b>UA</b> ウクライナ Ukraine   |
| <input type="checkbox"/> <b>HR</b> クロアチア Croatia  | <input type="checkbox"/> <b>UG</b> ウガンダ Uganda   |
| <input type="checkbox"/> <b>HU</b> ハンガリー Hungary  | <input checked="" type="checkbox"/> <b>US</b> 米国 United States of America                      |
| <input type="checkbox"/> <b>ID</b> インドネシア Indonesia   |  |
| <input type="checkbox"/> <b>IL</b> イスラエル Israel   | <input type="checkbox"/> <b>UZ</b> ウズベキスタン Uzbekistan  |
| <input type="checkbox"/> <b>IN</b> インド India  | <input type="checkbox"/> <b>VN</b> ヴィエトナム Viet Nam   |
| <input type="checkbox"/> <b>IS</b> アイスランド Iceland   | <input type="checkbox"/> <b>YU</b> ユーゴスラヴィア Yugoslavia   |
| <input type="checkbox"/> <b>JP</b> 日本 Japan   | <input type="checkbox"/> <b>ZA</b> 南アフリカ共和国 South Africa                                       |
| <input type="checkbox"/> <b>KE</b> ケニア Kenya  | <input type="checkbox"/> <b>ZW</b> ジンバブエ Zimbabwe  |
| <input type="checkbox"/> <b>KG</b> キルギス Kyrgyzstan  |  |
| <input type="checkbox"/> <b>KP</b> 北朝鮮 Democratic People's Republic of Korea                  |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> <b>KR</b> 韓国 Republic of Korea                            |  |
| <input type="checkbox"/> <b>KZ</b> カザフスタン Kazakhstan  |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LC</b> セント・ルシア Saint Lucia  |  |
| <input type="checkbox"/> <b>LK</b> スリ・ランカ Sri Lanka   |  |

下の□は、この形式の施行後に特許協力条約の締結国となった国を指定するためのものである

- ☐
- ☐
- ☐

指定の確定の宣言：出願人は、上記の指定に加えて、規則 4.9(b)の規定に基づき、特許協力条約の下で認められる他の全ての国の指定を行う。ただし、この宣言から除く旨の表示を追記欄にした国は、指定から除かれる。出願人は、これらの追加される指定が確定を条件としていること、並びに発売日から15日が経過する前にその確定がなされない指定は、この期間の経過時に、出願人によって取り下げられたものとみなされることを宣言する。(指定の確定(社会を含む)は、発売日から15日以内に受理官へ提出しなければならない。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



第VI欄 優先権主張 <input type="checkbox"/> 他の特許権の主張（先の出願）が追記欄に記載されている				
先の出願日 (日、月、年)	先の出願番号	先の出願		
		国内出願：国名	広域出願：*広域官庁名	国際出願：受理官庁名
(1)				
(2)				
(3)				
<input type="checkbox"/> 上記( )の番号の先の出願（ただし、本国際出願が提出される受理官庁に対して提出されたものに限り）のうち、次の( )の番号のものについては、出願書類の認証原本を作成し国際事務局へ送付することを、受理官庁（日本国特許庁の長官）に対して請求している。				
*先の出願が、ARIPOの特許出願である場合には、その先の出願を行った工業所有権の保護のためのパリ条約同盟国の少なくとも1ヶ国を追記欄に表示しなければならない（規則4.10(b)(ii)）。追記欄を参照。				
第VII欄 国際調査機関				
国際調査機関（ISA）の選択   <div style="text-align: center;">ISA / JP</div>		先の調査結果の利用請求：当該調査の照会（先の調査が、国際調査機関によって既に実施又は請求されている場合）  <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span>出願日（日、月、年）</span> <span>出願番号</span> <span>国名（又は広域官庁）</span> </div>		
第VIII欄 照合欄：出願の言語				
この国際出願の用紙の枚数は次のとおりである。 願書 ..... 4 枚 明細書（配列表を除く）..... 33 枚 請求の範囲 ..... 3 枚 要約書 ..... 1 枚 図面 ..... 枚 明細書の配列表 ..... 枚 <div style="text-align: right; margin-top: 10px;">合計 41 枚</div>		この国際出願には、以下にチェックした書類が添付されている。 <div style="display: flex; flex-wrap: wrap;"> <div style="width: 50%;">             1. <input checked="" type="checkbox"/> 手数料計算用紙  <input checked="" type="checkbox"/> 納付する手数料に相当する特許印紙を貼付した書面  <input checked="" type="checkbox"/> 国際事務局の口座への振込みを証明する書面              2. <input type="checkbox"/> 別個の記名押印された委任状              3. <input checked="" type="checkbox"/> 包括委任状の写し              4. <input type="checkbox"/> 記名押印（署名）の説明書           </div> <div style="width: 50%;">             5. <input type="checkbox"/> 優先権書類（上記第VI欄の( )の番号を記載する）              6. <input type="checkbox"/> 国際出願の翻訳文（翻訳に使用した言語名を記載する）              7. <input type="checkbox"/> 寄託した微生物又は他の生物材料に関する書面              8. <input type="checkbox"/> スクレオチド又はアミノ酸配列表（フレキシブルディスク）              9. <input type="checkbox"/> その他（書類名を詳細に記載する）           </div> </div>		
要約書とともに提示する図面：		本国際出願の使用言語名： 日本語		
第IX欄 提出者の記名押印				
各人の氏名（名称）を記載し、その次に押印する。				
<div style="display: flex; justify-content: space-around; font-size: 1.2em;"> <span>小 栗 昌 平</span> <span>市 川 利 光</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; font-size: 1.2em; margin-top: 20px;"> <span>本 多 弘 徳</span> <span>高 松 猛</span> <span>栗 宇 百 合 子</span> </div>				

1. 国際出願として提出された書類の実際の受理の日		受理官庁記入欄	
		2. 図面 <input type="checkbox"/> 受理された <input type="checkbox"/> 不足図面がある	
3. 国際出願として提出された書類を補充する書類又は図面であって その後期間内に提出されたものの実際の受理の日（訂正日）			
4. 特許協力条約第11条(2)に基づく必要な補充の期間内の受理の日			
5. 出願人により特定された 国際調査機関	ISA / JP	6. <input type="checkbox"/> 調査手数料未払いにつき、国際調査機関に 調査用写しを送付していない	

国際事務局記入欄	
記録原本の受理の日 様式PCT/RO/101（最終用紙）（1998年7月；再版2000年1月）	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 1 日 (01.11.2001)

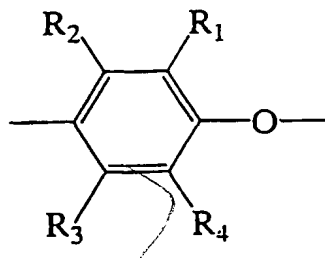
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/81451 A1

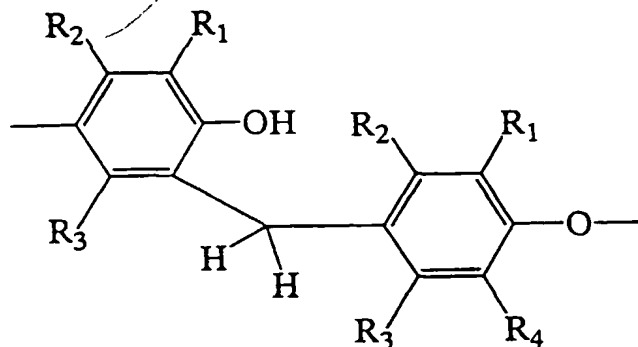
- (51) 国際特許分類: C08G 65/48 浦市福王台三丁目10番地1 5-43 Chiba (JP). 足立弘明 (ADACHI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒233-0007 神奈川県横浜市港南区大久保三丁目36-5 2-201 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/02645
- (22) 国際出願日: 2000 年 4 月 21 日 (21.04.2000) (74) 代理人: 弁理士 小栗昌平, 外(OGURI, Shohei et al.) ; 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (72) 発明者; および 添付公開書類:  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 睦 — 国際調査報告書  
(MAEDA, Mutsumi) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県袖ケ
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MODIFIED POLYPHENYLENE ETHER RESIN

(54) 発明の名称: 変性されたポリフェニレンエーテル樹脂



(1)



(2)

(57) Abstract: A modified polyphenylene ether resin which is a product of the reaction of (A) 100 parts by weight of a polyphenylene ether units whose backbone comprises structural units represented by the formula (1) with (B) 0.01 to 10.0 parts by weight of a modifier selected among a conjugated nonaromatic diene compound, a dienophile compound having one dienophile group, and a precursor for the diene or dienophile compound, and in which the number of transition structures contained therein represented by the formula (2) is smaller than 0.01 per 100 phenylene ether units represented by the formula (1). The resin is sufficiently functional and has a satisfactory balance between color tone/appearance and heat resistance/mechanical properties. In formula (1), (R<sub>1</sub> and R<sub>4</sub> each independently represents hydrogen, primary or secondary lower alkyl, phenyl, aminoalkyl, or hydrocarbon-oxy; and R<sub>2</sub> and R<sub>3</sub> each independently represents hydrogen, primary or secondary lower alkyl, or

phenyl. In formula (2) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, and R<sub>4</sub> are the same as in formula (1).

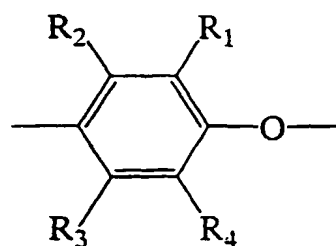
[続葉有]

WO 01/81451 A1



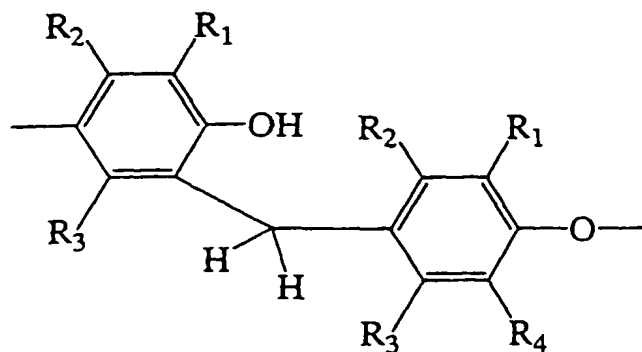
(57) 要約:

(A) (式1)の主鎖構造をもつポリフェニレンエーテル100重量部と(B)共役非芳香族ジエン化合物、1個のジェノフィル基を有するジェノフィル化合物又はこれらのジエン又はジェノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01~10.0重量部との反応生成物であり、かつ、(式1)のフェニレンエーテルユニット100個に対して、(式2)で表される転移構造の含有量が0.01個未満である、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、十分に官能化され、色調・外観と耐熱性・機械物性のバランスが良い。



..... (式1)

(R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを表わす。)



..... (式2)

(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、式1と同様に定義される。)

## 明 細 書

## 変性されたポリフェニレンエーテル樹脂

## 5 技術分野

本発明は、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野のプラスチック材料、及び、その材料の改質剤として利用できる変性されたポリフェニレンエーテル樹脂及びその製造方法に関するものである。

## 10 背景技術

ポリフェニレンエーテルは加工性・生産性に優れ、溶融射出成形法や溶融押出成形法などの成形方法により所望の形状の製品・部品を効率よく生産できるため、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野の製品・部品用の材料として幅広く用いられている。

- 15 昨今、特に電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業分野では製品・部品が多様化して、樹脂材料に対する要求が幅広くなっている。

この要求に応えるために、異種材料との複合化あるいは、各種既存高分子材料の組合せによるポリマーアロイ技術により、既存の材料にはなかった材料特性をもつ樹脂材料が開発されている。

- 20 通常のポリフェニレンエーテルは耐熱性が高く、且つ機械特性に優れているが、他の材料との親和性が乏しいために、複合化できる相手の材料が限定される。特に、ポリアミドのような極性の高い材料との親和性は非常に悪く、このような樹脂と複合化するためには、極性基に対する官能性をもつ変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が必要である。

- 25 変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を得る手段として、ポリフェニレンエーテルもしくはポリフェニレンエーテルを成分に含む樹脂組成物に対して、極性基をもつ化合物とポリフェニレンエーテルが溶融状態で化学的に変性する方法が検討されている。

例えば、特公平 3-52486 号公報、米国特許第 4,654,405 号、

- 米国特許第 4, 888, 397 号、特開昭 63-54425 号公報には、ポリフェニレンエーテルをラジカル発生剤の存在下、または、ラジカル発生剤の非存在下で、無水マレイン酸、あるいは、他の反応可能な変性用化合物と混合し、溶融混練などの溶融状態で変性し、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂
- 5      を得る方法が提案されている。

しかし、これらの方法では、ポリフェニレンエーテルを溶融混練できる温度が非常に高温であることと、ポリフェニレンエーテルの溶融粘度が非常に高いことから、反応温度が非常に高くなるために種々の問題が発生している。

- 即ち、従来の溶融混練法で得た変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は加工温度が分解温度に近いために、熱劣化による変色が起こり、この変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は色調・外観に問題を生ずる。
- 10

色調・外観の問題を解決するために、熱安定剤、酸化防止剤などの添加剤をポリフェニレンエーテルに添加して溶融押出する方法が提案されているが、溶融混練の温度が高いために色調・外観は充分には改善しない。

- また、米国特許第 5, 159, 027 号には、特定末端構造を有するポリフェニレンエーテルと官能性を持つ化合物を溶融混練して得られる、特定の環化末端基を有するポリフェニレンエーテル樹脂が開示されている。このポリフェニレンエーテル樹脂は、通常のポリフェニレンエーテルでは、フリース転移構造が、樹脂の繰り返し単位 100 個当たり 0.18 個以上であるのに対して、
- 15
- これを繰り返し単位 100 個当たり 0.01 個までに抑制でき、色調に優れると報告されている。
- 20

しかしながら、この技術では、フリース転移を繰り返し単位 100 個当たり 0.01 個未満に抑制した官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得ることはできない。

- また、フリース転移を抑制できるポリフェニレンエーテルは、特定された環化末端基に限られていて、官能化されたポリフェニレンエーテル樹脂を得るための技術として十分なものではない。
- 25

さらに、色調・外観を改良する技術としてミネラルオイル等の可塑剤をポリフェニレンエーテルに添加して溶融押出の加工温度を下げる方法も古くから

行われているが、この方法の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を用いて得られる成形体では、色調・外観に関して改善があるものの、耐熱性及び機械物性が低下する。

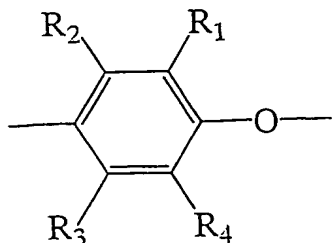
従って、従来技術で得られる変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は設備面・エネルギー面での問題があるか、又は、色調・外観と耐熱性・機械物性のバランスが不十分なため、産業界の要求に十分応えるものではない。

本発明は、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂、及び、その製造方法に関し、得られる変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が十分に官能性を示し、かつ、設備面・エネルギー面での問題がなく、そして、色調・外観と耐熱性・機械物性のバランスが良く、産業界の要求に十分応える変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

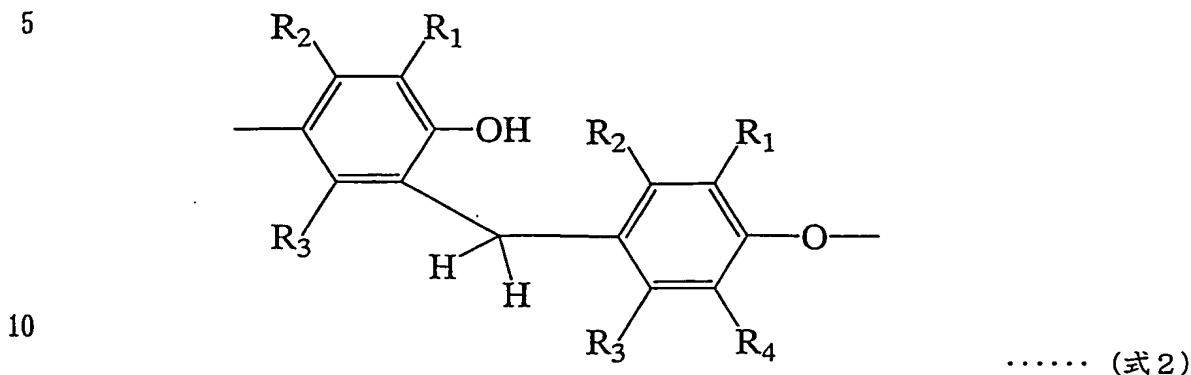
本発明者は、上記目的を達成するため研究を重ねた結果、設備面・エネルギー面及び、色調・外観が優れ、かつ耐熱性・機械物性に優れる変性されたポリフェニレンエーテル樹脂、及び、その製造方法を完成した。

すなわち、本発明は、(A) (式1)の主鎖構造をもつポリフェニレンエーテル100重量部と(B)共役非芳香族ジエン化合物、1個のジェノフィル基を有するジェノフィル化合物又はこれらのジエン又はジェノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01~10.0重量部との反応生成物であり、かつ、(式1)のフェニレンエーテルユニット100個に対して、(式2)で表される転移構造の含有量が0.01個未満である、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を提供するものである。



..... (式1)

( $R_1$ 、 $R_4$ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを表わす。)



( $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ は、式1と同様に定義される。)

発明を実施するための最良の形態

15 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、(A)ポリフェニレンエーテル100重量部に対して、(B)共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される変性剤0.01~10.0重量部とが反応した反応生成物であり、官能性を持つポリフェニレンエーテル樹脂である。

20 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、(式1)のフェニレンエーテルユニット100個に対して、ポリフェニレンエーテルの着色原因と考えられる(式2)で表される転移構造の含有量が0.01個未満であるものであり、熱劣化、変色がなく優れた色調・外観を持つものである。

25 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、(式1)のフェニレンエーテルユニット100個に対して、ポリフェニレンエーテルの着色原因と考えられる(式2)で表される転移構造の含有量が0.005個未満であるものがさらに好ましい。

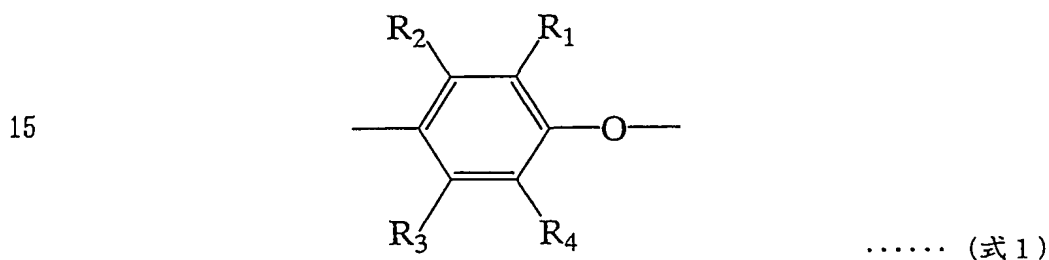
また、本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は可塑剤を使用しないため、ポリフェニレンエーテルの本来の耐熱性・機械物性を保つ。



従って、本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、十分な官能性を有し、優れた色調・外観を持ち、操作面・エネルギー面で優れ、かつ、耐熱性・機械物性に優れるものである。

また、本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂から得られる成形体は、官能性が十分でポリマーアロイ用途に広く使用可能であって、かつ、操作面・エネルギー面での問題がなく、色調・外観と耐熱性・機械物性が良好であるため、産業界の要求に十分応える各種工業分野の製品・部品を提供することが可能になる。

本発明のポリフェニレンエーテル（A）とは、下記（式1）の主鎖構造を持ち、溶融射出成形法や溶融押出成形法などの成形方法により所望の形状の製品・部品を生産でき、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野の製品・部品用の材料として幅広く用いられているプラスチック材料である。



（R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを表わす。）

本発明のポリフェニレンエーテル（A）は、0.5 g/dl，クロロホルム溶液を用い30℃で測定する還元粘度が、好ましくは0.15～1.0 dl/gの範囲、より好ましくは0.20～0.70 dl/gの範囲にある重合体または共重合体である。

本発明のポリフェニレンエーテル（A）は具体的には、ポリ（2，6-ジメチルー1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチルー6-エチルー1，4-フェニレンエーテル）、ポリ（2-メチルー6-フェニルー1，4-フェ

ニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジクロロ-1,4-フェニレンエーテル)等である。

本発明のポリフェニレンエーテル(A)の他の具体的例として、2,6-ジメチルフェノールと他のフェノール類(例えば、2,3,6-トリメチルフェノールや2-メチル-6-ブチルフェノール)との共重合体のようなポリフェニレンエーテル共重合体も挙げられる。

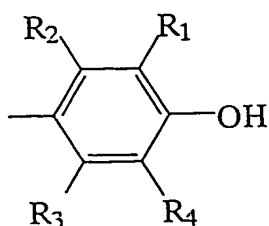
上記の本発明のポリフェニレンエーテル(A)のうち、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体が好ましく使用でき、最も好ましいのはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)である。

本発明で使用するポリフェニレンエーテル(A)の製造方法は特に限定されない。

本発明で使用するポリフェニレンエーテル(A)の製造方法の例として、米国特許第3,306,874号明細書記載の第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、2,6-キシレノールを酸化重合する方法がある。

米国特許第3,306,875号、同第3,257,357号および同第3,257,358号の明細書、特公昭52-17880号および特開昭50-51197号および同63-152628号の各公報等に記載された方法もポリフェニレンエーテル(A)の製造方法として好ましい。

本発明のポリフェニレンエーテル(A)の末端構造は、下記(式3)の構造であることが好ましい。

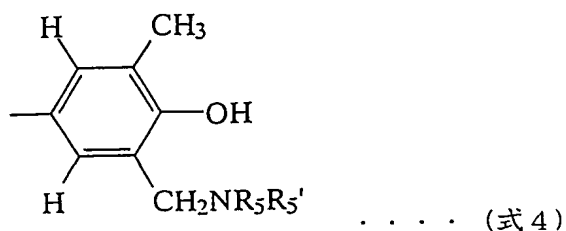


..... (式3)

〔式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ前記(式1)におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>と同様に定義される。〕

本発明のポリフェニレンエーテル (A) の末端構造は、下記 (式 4) の構造を有することが更に好ましい。

5



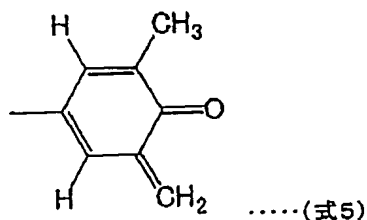
〔式中、 $R_5$ 、 $R_5'$  は水素またはアルキル基を表わす。〕

(式 4) の末端構造のポリフェニレンエーテル (A) を得る手法としては、  
銅又はマンガンを含む触媒を用い、第 1 級または第 2 級のアミンの存在下  
で、2,6-ジメチルフェノールを酸化カップリング反応する方法が一例とし  
てあげられる。

上記第 1 級または第 2 級のアミンとしては、ジアルキルアミンが好ましく、  
ジ-n-ブチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミンが更に好ましく用い  
られる。

(式 4) の末端構造のポリフェニレンエーテル (A) は、(式 5) のキノン  
-メチド型の末端構造を経て、高い活性を有する。

20



本発明のポリフェニレンエーテル (A) は目的に応じ所望の添加剤を添加し  
ても良い。

25

本発明のポリフェニレンエーテル (A) に使用する添加剤は、熱安定剤、酸  
化防止剤、UV 吸収剤、界面活性剤、滑剤、充填剤、ポリマー添加剤、ジアル  
キルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシ、パーオキシカー  
ボネート、ヒドロパーオキシド、パーオキシケタール等である。

本発明で用いる変性剤 (B) は、共役非芳香族ジエン化合物、1 個のジエノ

フィル基を有するジエノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択されるものである。

本発明で用いる変性剤(B)は、共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択される2種以上の混合物であっても良い。

本発明で用いる変性剤(B)に用いられる、共役非芳香族ジエン化合物の適当な例は、ブタジエン、シクロペンタジエン、及び、1,3-シクロヘキサジエンである。

本発明の1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物とは、ディールス-アルダー反応(例えば、Fieser and FieserのAdvanced Organic Chemistry, New York, 1963, 206-211ページ参照)において、ジエンに付加することが可能な不飽和化合物である。

本発明で用いる変性剤(B)に用いられる、1個のジエノフィル基を有するジエノフィル化合物の適当な例は、マレイミド、N-アルキルマレイミド、N-アリールマレイミド、アセナフチレン、インデン、シナムアルデヒド、N-アルキルマレインアミド酸、N-アリールマレインアミド酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、ナフトキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートなどがある。

本発明で用いる変性剤(B)に用いられる、ジエン又はジエノフィル化合物の前駆体で適当なものには、アセナフテノール、メタンディックアンハイドライド(Methandic Anhydride)、リンゴ酸などがある。

本発明の変性剤(B)として好ましく用いられるものは、二重結合及び、少なくとも1個のカルボキシル基、酸化アシル基、イミノ基、イミド基、水酸基、グリシジル基の内少なくとも1種を分子構造内に持つ化合物である。

そして、本発明の変性剤(B)は、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレイミド、イタコン酸、リンゴ酸、グリシジルアクリレート、又はグリシジルメタクリレートであることが極めて好ましい。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造法においては、ポリフェニレンエーテル（A）100重量部に対して、0.01～10.0重量部の上記の変性剤（B）を混合して反応する。

変性剤（B）が0.01重量部未満の場合、官能基の量が不十分である。

- 5 変性剤（B）が10.0重量部を越える場合、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂中に未反応の変性剤（B）が多量に残留し、成形する際にシルバーストリークスの原因になる。

本発明において、ポリフェニレンエーテル（A）100重量部に対して、0.1～5.0重量部の変性剤（B）を混合し、反応することが好ましい。

- 10 さらに、ポリフェニレンエーテル（A）100重量部に対して、0.2～3.0重量部の変性剤（B）を混合し、反応することがより好ましい。

また、本発明で得た官能化ポリフェニレンエーテル樹脂と反応性のある化合物とを原料として、再官能化することができる。

- 15 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂で好ましいものは、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂5g中に含有される、大きさ50 $\mu$ m以上の異物の数が100個以下のものである。ここで言う異物とは、他の部分とは色が異なり（茶色ないし茶褐色）、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂用の溶媒に不溶性のものである。

- 20 本発明では、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂5g中に含有される、大きさ50 $\mu$ m以上の異物の数は、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂5gを50mlのクロロホルムに溶解し、この溶液を濾紙を用いて濾過し、目視及び／又は顕微鏡観察により、濾紙上に残る大きさ50 $\mu$ m以上の異物の数を数えることにより求めることが出来る。

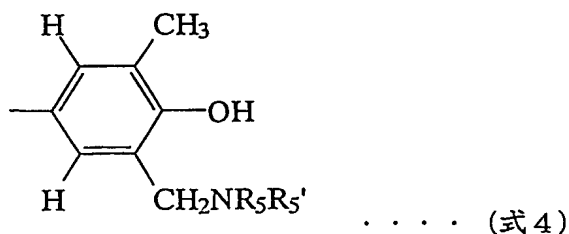
- 25 本発明では、5g中に含有される異物の数が50個以下である変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が更に好ましい。

本発明では、5g中に含有される異物の数が10個以下である変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が極めて好ましい。

本発明では、5g中に含有される異物の数が5個以下である変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が最も好ましい。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、(式1)の主鎖構造をもち、かつ、(式4)の末端構造を有するポリフェニレンエーテル(A) 100重量部と、共役非芳香族ジエン化合物、1個のジェノフィル基を有するジェノフィル化合物、又は、これらのジエン又はジェノフィル化合物の前駆体より  
5 選択される変性剤(B) 0.01~10.0重量部との反応生成物であることが好ましい。

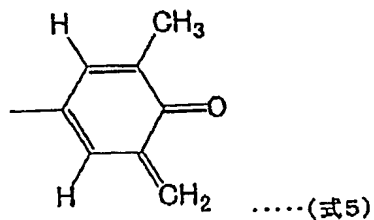
10



〔式中、 $R_5$ 、 $R_5'$  は水素またはアルキル基を表わす。〕

(式4)の末端構造のポリフェニレンエーテル(A)は、(式5)のキノン-メチド型の末端構造を経て、高い活性を有する。

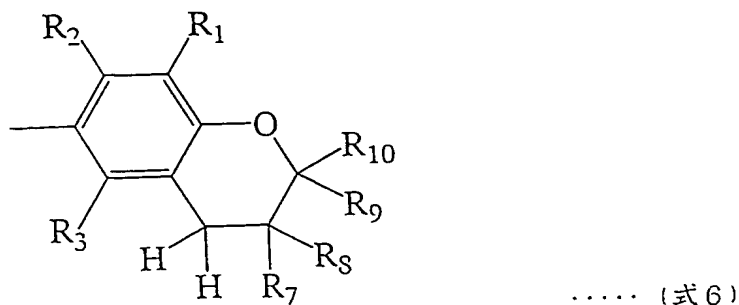
15



20

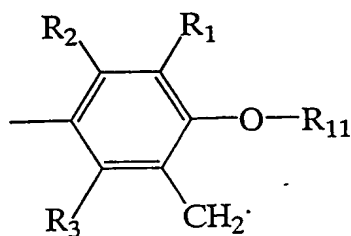
このキノン-メチド型の末端構造と変性剤(B)との間でディールス-アルダー反応が起こり、本発明で好ましい(式6)の環化末端構造をもつ変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が得られる。

25



- ( (式6) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、は、(式1)と同様に定義される。また $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、上記(式5)の構造のポリフェニレンエーテル(A)と変性剤(B)がディールスーアルダー反応した結果によって決定されるものであり、変性剤(B)の種類によって異なる。また、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、それぞれ独立に結合したスピロ環状構造であってもよい。)

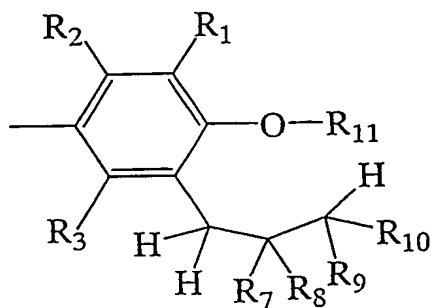
その一方で、ポリフェニレンエーテル(A)と変性剤(B)とが反応すると(式7)のラジカル中間構造と変性剤(B)との反応の結果得られると考えられる(式8)の変性構造をもつ変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が得られる場合がある。



.... (式7)

15

( (式7) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、は、(式1)と同様に定義される。また、 $R_{11}$ は水素または、フェニレンエーテルユニットの重合体である。)

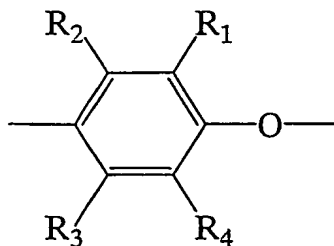


..... (式8)

- ( (式8) において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_{11}$ は、(式7)と同様に定義される。また、(式8)の $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、上記(式7)の構造のポリフェニレンエーテル(A)と変性剤(B)がラジカル反応した結果によって決定されるものであり、変性剤(B)の種類によって異なる。また、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、それぞれ独立に結合したスピロ環状構造であってもよい。)

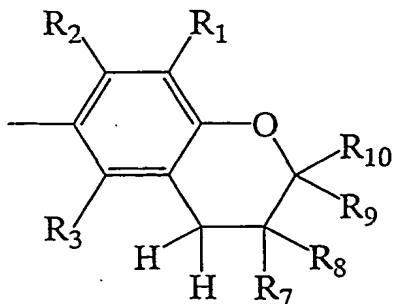
(式8)の変性構造は、官能性は高いものの、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を二次加工した時の、色調・異物改善の効果は(式6)の環化末端構造と比較して優れるものではない。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂において、(式1)のフェニレンエーテルユニット100個に対し、(式6)で表される環化変性構造を平均 $N_c$ 個含有し、かつ、(式8)で表される非環化変性構造を平均 $N_o$ 個含有し、かつ両者の比率 $N_c/N_o$ が1以上である変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が、色調に特に優れ、かつ異物が極めて少ないため、好ましく使用される。



..... (式1)

( $R_1$ 、 $R_4$ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。 $R_2$ 、 $R_3$ は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを表わす。)

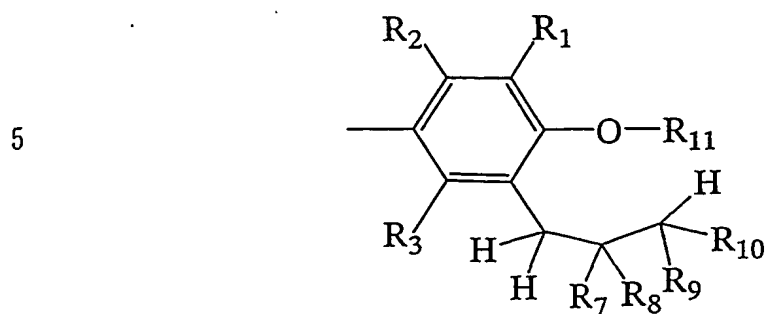


..... (式6)

((式6)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は、(式1)と同様に定義される。また、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、上記(式5)の構造のポリフェニレンエーテル(A)と変性剤(B)がディールスーアルダー反応した結果によって決定さ



れるものであり、変性剤（B）の種類によって異なる。また、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、それぞれ独立に結合したスピロ環状構造であってもよい。）



10 （（式8）において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_{11}$ は、（式7）と同様に定義される。また、（式8）の $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、上記（式7）の構造のポリフェニレンエーテル（A）と変性剤（B）がラジカル反応した結果によって決定されるものであり、変性剤（B）の種類によって異なる。また、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ は、それぞれ独立に結合したスピロ環状構造であってもよい。）

15 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂において、上記のNcとNoの比率Nc/Noが2以上である変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が、更に好ましく使用される。

20 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂において、比率Nc/Noが3以上である変性されたポリフェニレンエーテル樹脂が、極めて好ましく使用される。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂において、融点が150℃～260℃であり、平均粒径が3.0μm～1.0mmのパウダー状のものが好ましく使用される。

25 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造法において、反応温度は、室温以上で且つ、ポリフェニレンエーテル（A）の融点以下の温度である。

本発明において、室温とは、27℃である。

本発明において、反応温度が室温未満の場合、ポリフェニレンエーテル（A）と変性剤（B）は充分に反応することができない。

本発明では、融点を持つ結晶性ポリフェニレンエーテルを原料であるポリフェニレンエーテル（A）として用いることが好ましい。

結晶性ポリフェニレンエーテルとその融点の関係を示した文献としては、例えば、Journal of Polymer Science, Part  
5 A - 2 (6) 1141 - 1148頁（1968年）、European Polymer Journal (9) 293 - 300頁（1973年）、Polymer (19) 81 - 84頁（1978年）などがある。

本発明では、ポリフェニレンエーテル（A）の融点は、（A）に対する示差熱走査型熱量計（DSC）の測定において、20℃/分で昇温するときに得られる温度－熱流量グラフで観測されるピークのピークトップ温度で定義される。  
10

本発明では、ポリフェニレンエーテル（A）の融点は、ピークトップ温度が複数ある場合にはその内の最高の温度で定義される。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法では、ポリフェニレンエーテル（A）は、溶液より沈殿して得られるパウダー状のもので、かつ融点が150℃～260℃のポリフェニレンエーテルであることが好ましい。  
15

ポリフェニレンエーテルはその重合工程で用いる良溶媒がポリマー中に微量含まれている場合がある。

20 ポリフェニレンエーテルの良溶媒としては、例えばトルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、クロロホルム等である。本発明ではポリフェニレンエーテルは固体状態で反応を行うため積極的に良溶媒を添加するものではないが、重合工程で用いた良溶媒がポリマー中に微量含まれていても問題なく、実質的に溶媒のない状態として取り扱うことができる  
25

この実質的に溶媒が存在しない状態とは、ポリフェニレンエーテル（A）が実質的に固体の状態を保ち、ポリフェニレンエーテル（A）の融点が明確に現れる状態を意味する。

本発明において、実質的に溶媒が存在しない状態のポリフェニレンエーテル

(A)の融点は150～260℃であることが好ましい。更に好ましくは200～260℃であり、240～260℃であることが極めて好ましい。

5 実質的に溶媒・溶剤等を含有しない状態で反応させた場合、溶媒・溶液の分離などの操作が不要であり、操作面・エネルギー面で優れるため極めて好ましい。

上述のパウダー状のものは、DSC測定におけるピークから得られる融解熱( $\Delta H$ )が2 J/g以上であることが好ましい。

本発明において、反応温度がポリフェニレンエーテル(A)の融点を越える場合、ポリフェニレンエーテル(A)が熔融し、装置に固着する。

10 この時、ポリフェニレンエーテル(A)と変性剤(B)とを強力に混練して反応を促進すると、混練時の発熱により、ポリフェニレンエーテル(A)の色調・外観が悪くなる。

本発明において、反応温度が100～230℃の範囲であることが好ましく、又反応温度が150～200℃の範囲であることが極めて好ましい。

15 本発明において、ポリフェニレンエーテル(A)と変性剤(B)の反応時の圧力としては、0～2 MPaの範囲にあることが好ましく、0～1 MPaの範囲にあることが極めて好ましい。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法としては、反応器としてパドルドライヤーを用い製造することが好ましい。

20 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂はジャケット温度を所望の温度に設定したパドルドライヤーを用いることにより、効率的に製造することができる。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法としては、反応器としてヘンシェルミキサーを用い製造することが更に好ましい。

25 反応器としてヘンシェルミキサーを用いると、ポリフェニレンエーテル(A)と変性剤(B)を効率的に混合でき、かつ、剪断発熱により加熱でき、本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を効率的に製造することができる。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法としては、ジャ

ケット温度を所望の温度に設定したバドルドライヤー、及び／又は、ヘンシェルミキサーで予めポリフェニレンエーテル（A）と変性剤（B）を混合し、加熱した後に、ホッパー内で引き続き反応し製造することが、極めて好ましい。

しかし、本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法は特に  
5 限定されるものではない。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は反応助剤を添加して製造することが可能である。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は反応助剤としては、ラジカル開始剤、塩基、無機酸、有機酸、無機酸塩または有機酸塩が好ましく使用  
10 できる。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、色調・外観に優れる。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、機械物性に優れ、そのまま使用することができる。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、そのほかの組成物と混合し、熔融混練したポリマーアロイまたは、ポリマーコンボジットとして使用  
15 することが、好ましい。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、そのほかの組成物、及び、溶媒と混合し、溶解したポリマーアロイまたは、ポリマーコンボジットとして、更に好ましく使用することができる。

20 本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリエステル、ポリカーボネートと混練するポリマーアロイに、極めて好ましく使用できる。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂はその用途を特に限定されるものではなく、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野  
25 、食品・包装分野における用途に対して広く適用できる。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を含有するポリマーアロイ、または、ポリマーコンボジットは電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野における用途に対して、好ましく適用できる。

本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂及び、ポリアミド、ポリイミド、又は、ポリエステルとを溶融混練してなるポリマーアロイは、色調・外観、及び、機械物性、生産性に優れるため、電気・電子分野、自動車分野、その他の各種工業材料分野、食品・包装分野における用途に対して、極めて好ましく使用できる。

以下、実施例により、本発明の実施の形態を具体的に説明する。但し本発明はその主旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例及び比較例では次のポリフェニレンエーテル（A）を用いた。

- A-1：2，6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.54のポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）
- A-2：2，6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た還元粘度0.31のポリ（2，6-ジメチル-1，4-フェニレンエーテル）

実施例及び比較例では次の変性剤（B）を用いた。

- B-1：無水マレイン酸
- B-2：フマル酸
- B-3：フェニルマレイミド
- B-4：マレイン酸
- B-5：グリシジルメタクリレート

実施例及び比較例では次の方法で融点を評価した。

- ポリフェニレンエーテル（A）に対し、示差熱走査型熱量計（DSC）の測定を行い、20℃/分で昇温するとき得られる温度-熱流量グラフのピークトップ温度を融点とした。

ポリフェニレンエーテル（A-1）の温度-熱流量グラフは、単一のピークを示し、融点は250℃であり、融解熱 $\Delta H$ は20 J/gであった。

- ポリフェニレンエーテル（A-2）の温度-熱流量グラフは、単一のピークを示し、融点は245℃であり、融解熱 $\Delta H$ は22 J/gであった。

また、ポリフェニレンエーテル（A-1）とポリフェニレンエーテル（A-2）の平均粒径の測定を行った。その結果、ポリフェニレンエーテル（A-1）の平均粒径は50  $\mu\text{m}$ 、ポリフェニレンエーテル（A-2）の平均粒径は2

5  $\mu\text{m}$ であった。

#### 実施例 1

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と変性剤 (B-1) 2 g と直径 5 mm の攪拌用鉄球 5 個とをガス注入口がついたオートクレーブ中に入れた。

5 室温にて、ガス注入口を通して、内部を 10 mmHg まで減圧にした後に、大気圧の窒素を導入し、内部を窒素置換した。

この操作を三回繰り返し、オートクレーブを密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出る (A-1)、(B-1) を捕集した。

10 系外に出た (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.1 g、及び、0.02 g であった。

密封したオートクレーブを 200 °C に設定したオイルバスに入れ、15 分間、激しく振とうした。

オートクレーブをオイルバスから取り出し、1 時間、室温で放置した。

オートクレーブを開放し、パウダー状の内容物 (C-1-1) を採取した。

15 内容物 (C-1-1) は熔融物を混入していなかった。

内容物 (C-1-1) の質量は、101.7 g であった。

内容物 (C-1-1) のうちの 50 g を 100 ml のアセトンで洗浄し、ガラスフィルターを用いて濾別した。

20 この操作を 5 回繰り返し、洗浄された洗浄物 1 (D-1-1) 及び、濾液 1 (E-1-1) を得た。

ガスクロマトグラム分析した結果、濾液 1 (E-1-1) 中に含まれる変性剤 (B-1) は、0.3 g であった。

25 洗浄物 1 (D-1-1) を乾燥した乾燥物 1 (F-1-1) から 20 g 分取したものを 40 ml のアセトンで洗浄し、ガラスフィルターを用いて濾別した。

この操作を 5 回繰り返し、洗浄された洗浄物 2 (H-1-1) 及び、濾液 2 (G-1-1) を得た。

ガスクロマトグラム分析した結果、濾液 2 (G-1-1) 中に変性剤 (B-1) は含まれていなかった。

乾燥物 1 (F-1-1) 1 g を内側からポリテトラフロロエチレンシート、アルミシート、鉄板の順に重ねたもの間にはさみ、280℃に温度設定したプレス成形機を用い、10 MPa で圧縮成形しフィルム (I-1-1) を得た。

- 5 同様の操作で、ポリフェニレンエーテル (A-1) から、フィルム (A-1-1) を得た。

得られたフィルム (I-1-1)、(A-1-1) それぞれについて、日本分光社製 FT/IR-420 型フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、赤外分光測定を行った。

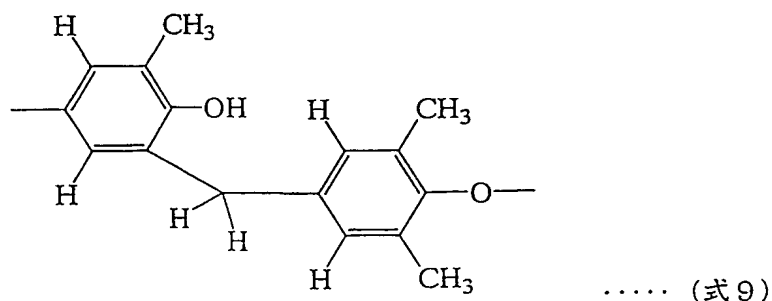
- 10 (I-1-1) に対する測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、マレイン酸由来のピークが観測された。

(A-1-1) に対する測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  のピークは観測されなかった。

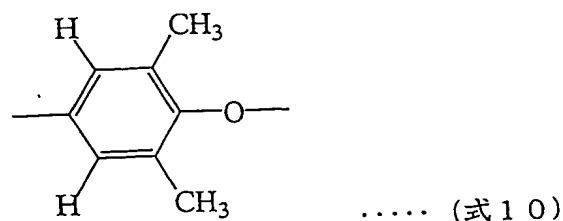
- 15 さらに、乾燥物 1 (F-1-1)、フィルム (I-1-1)、フィルム (A-1-1) それぞれの重水素化クロロホルム溶液を作成し、それぞれについて、日本電子社製フーリエ変換型 NMR 解析装置ラムダ 400 を用いて、 $^1\text{H}$ -NMR 測定を行った。

乾燥物 1 (F-1-1) については、(式 9) のベンゼン環の 3, 5 位の  $^1\text{H}$  に由来する  $6.92\text{ ppm}$  のピークは確認されなかった。

20



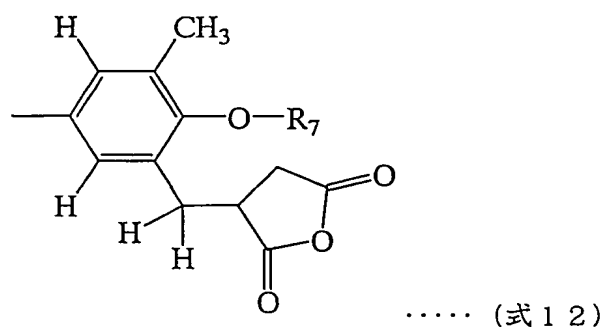
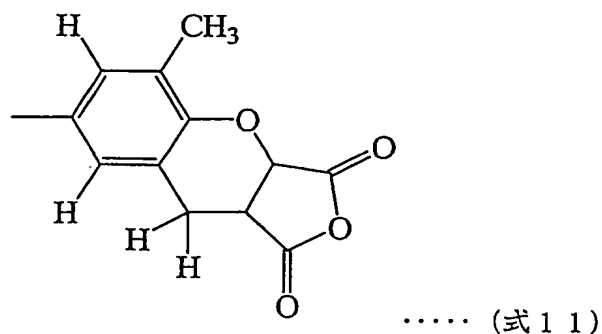
25



フィルム (I-1-1) については、(式9) で表される転移構造に由来するベンゼン環の3, 5位の<sup>1</sup>Hに由来する6.92 ppmのピークが確認され、このピークと(式10) で表される主鎖ベンゼン環の3, 5位の<sup>1</sup>Hに由来する6.43 ppmのピークの面積との比較から、(式9) の転移構造は、(式10) の主鎖構造100個に対し、0.004個と解析された。

これに対し、(A-1-1) については、(式9) で表される転移構造に由来するベンゼン環の3, 5位の<sup>1</sup>Hに由来する6.92 ppmの大きなピークが確認され、(式9) の転移構造は、(式10) の主鎖構造100個に対し、0.11個と解析された。

さらに、NMR測定の結果から、下記(式11) の構造の個数 $N_c$ と(式12) の構造の個数 $N_o$ の比率 $N_c/N_o$ は2.5であった。



金型温度を280℃に設定したプレス成形機を用いて、乾燥物1 (F-1-1) 20gをプレス成形し、50×80×3mm大の平板状成形体 (J-1-1) を得た。

この平板状成形体は、透明の淡い黄色であり、異物は見られなかった。

## 実施例2

ポリフェニレンエーテル (A-2) 100gと変性剤 (B-2) 2gを用い



、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-2)、(B-2) は、それぞれ、0.06 g、及び 0.02 g であった。

5 実施例 1 と同様に、密封したオートクレーブを 200℃ に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-2-1) を 101.6 g 得た。

内容物 (C-2-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-2-1)、濾液 1 (E-2-1)、乾燥物 1 (F-2-1) 49.4 g、及び、濾液 2 (G-2-1) を得た。

10 濾液 1 (E-2-1)、及び、濾液 2 (G-2-1) 中に含まれる変性剤 (B-2) は、それぞれ 0.3 g、及び、0 g であった。

更に、実施例 1 と同様の操作で、乾燥物 1 (F-2-1) より、フィルム (I-2-1) を得た。

15 (I-2-1) に対する赤外分光測定では、 $1788\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、フマル酸由来のピークが観測された。

実施例 1 と同様に、平板状成形体 (J-2-1) を得た。

この平板状成形体は、実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色であり、異物は見られなかった。。

20 実施例 1 と同様に乾燥物 1 (F-2-1) とフィルム (I-2-1) について、 $^1\text{H-NMR}$  測定を行った。

6.92 ppm のピークと 6.43 ppm のピークの面積との比較から、(式 10) の主鎖構造 100 個に対する (式 9) の転移構造の個数は、乾燥物 (F-2-1) では、0 個であり、フィルム (I-2-1) では、0.003 個と解析された。

## 25 実施例 3

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と変性剤 (B-1) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.08 g、及び、0.03 g であった。

密封したオートクレーブを150℃に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物(C-3-1)を101.0g得た。

内容物(C-3-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-3-1)、濾液1(E-3-1)、乾燥物1(F-3-1)49.0g、及び、濾液2(G-3-1)を得た。

濾液1(I-3-1)、及び、濾液2(G-3-1)中に含まれる変性剤(B-1)は、それぞれ0.4g、0gであった。

更に、実施例1と同様の操作で、乾燥物1(F-3-1)より、フィルム(I-3-1)を得た。

10 (I-3-1)に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-3-1)を得た。

実施例1と同様の $^1\text{H-NMR}$ 測定と解析の結果、(式10)の主鎖構造100個に対する(式9)の転移構造の個数は、乾燥物(F-3-1)では、0個であり、フィルム(I-3-1)では、0.004個と解析された。

#### 実施例4

ポリフェニレンエーテル(A-1)100gと変性剤(B-1)2gを用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

20 減圧・窒素置換時に、系外に出た(A-1)、(B-1)は、それぞれ、0.1g、及び、0.03gであった。

密封したオートクレーブを130℃に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物(C-4-1)を101.2g得た。

25 内容物(C-4-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-4-1)、濾液1(E-4-1)、乾燥物1(F-4-1)49.0g、及び、濾液2(G-4-1)を得た。

濾液1(E-4-1)、及び、濾液2(G-4-1)中に含まれる変性剤(B-1)は、それぞれ、0.3g、0gであった。

更に、実施例1と同様の操作で、乾燥物1(F-4-1)より、フィルム(

I-4-1)を得た。

(I-4-1)に対する赤外分光測定では、 $1789\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-4-1)を得た。

実施例1と同様の $^1\text{H-NMR}$ 測定と解析の結果、(式10)の主鎖構造100個に対する(式9)の転移構造の個数は、乾燥物(F-4-1)では、0個であり、フィルム(I-4-1)では、0.003個と解析された。

#### 実施例5

10 ポリフェニレンエーテル(A-1)100gと変性剤(B-1)2gを用い、実施例1と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た(A-1)、(B-1)は、それぞれ、0.1g、及び、0.05gであった。

15 密封したオートクレーブを $215^\circ\text{C}$ に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、パウダー状の内容物(C-5-1)を100.0g得た。

内容物(C-5-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-5-1)、濾液1(E-5-1)、乾燥物1(F-5-1)49.3g、及び、濾液2(G-5-1)を得た。

20 濾液1(E-5-1)、及び、濾液2(G-5-1)中に含まれる変性剤(B-1)は、それぞれ、0.3g及び0gであった。

更に、実施例1と同様の操作で、乾燥物1(F-5-1)より、フィルム(I-5-1)を得た。

(I-5-1)に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

25 実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-5-1)を得た。

実施例1と同様の $^1\text{H-NMR}$ 測定と解析の結果、(式10)の主鎖構造100個に対する(式9)の転移構造の個数は、乾燥物(F-5-1)では、0.001個であり、フィルム(I-5-1)では、0.006個と解析された。

。

#### 実施例 6

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と変性剤 (B-1) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

- 5 減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.17 g、及び、0.05 g であった。

密封したオートクレーブを 225 °C に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダーが若干凝集した内容物 (C-6-1) を 99.0 g 得た。

- 10 内容物 (C-6-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-6-1)、濾液 1 (E-6-1)、乾燥物 1 (F-6-1) 49.5 g、及び、濾液 2 (G-6-1) を得た。

濾液 1 (E-6-1)、及び、濾液 2 (G-6-1) 中に含まれる変性剤 (B-1) は、それぞれ、0.1 g 及び 0 g であった。

- 15 更に、実施例 1 と同様の操作で、乾燥物 1 (F-6-1) より、フィルム (I-6-1) を得た。

(I-6-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

実施例 1 と同様に、透明の薄い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-6-1) を得た。

- 20 実施例 1 と同様の  $^1\text{H-NMR}$  測定と解析の結果、(式 10) の主鎖構造 100 個に対する (式 9) の転移構造の個数は、乾燥物 (F-6-1) では、0.004 個であり、フィルム (I-6-1) では、0.008 個と解析された。

#### 比較例 1

- 25 ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と変性剤 (B-1) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.1 g、及び、0.05 g であった。

密封したオートクレーブを 260 °C に設定したオイルバスに入れ、5 分間振

とうし、内容物（C-7-1）を得た。

内容物（C-7-1）は、オートクレーブ内に付着し、取り出すのが困難であった。

内容物（C-7-1）のうちの50 gから、実施例1と同様の操作で、洗淨物1（D-7-1）、濾液1（E-7-1）、乾燥物1（F-7-1）49.6 g、及び、濾液2（G-7-1）を得た。

濾液1（E-7-1）、及び、濾液2（G-7-1）中に含まれる変性剤（B-1）は、それぞれ、0.2 g及び0 gであった。

更に、実施例1と同様の操作で、フィルム（I-7-1）を得た。

（I-7-1）に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

透明で濃い黄色で、異物が見られない平板状成形体（O-7-1）を得た。

実施例1と同様の $^1\text{H-NMR}$ 測定と解析の結果、（式10）の主鎖構造100個に対する（式9）の転移構造の個数は、乾燥物（F-7-1）では、0.012個であり、フィルム（I-7-1）では、0.02個と解析された。

比較例2

ポリフェニレンエーテル（A-1）5 kgと変性剤（B-1）100 gをヘンシェルミキサーで混合し、バレル温度を $340^\circ\text{C}$ に設定したウエルナー社製ZSK-25型押出機を用いて押出混練を試みた。

得られるペレットを用いて、実施例1と同様に調整したフィルムを用いて赤外分光測定を実施すると、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

更に、実施例1と同様に得た、平板状成形体は、濃茶色で、黒色の異物を含有するものであった。

実施例1と同様の $^1\text{H-NMR}$ 測定と解析の結果、（式10）の主鎖構造100個に対する（式9）の転移構造の個数は、ペレットでは、0.03個であり、平板成形体では、0.05個と解析された。

実施例7

ポリフェニレンエーテル（A-1）100 gと変性剤（B-1）0.3 gを

用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.1 g、及び、0.01 g であった。

5 密封したオートクレーブを 200 °C に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-8-1) を 100.1 g 得た。

内容物 (C-8-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-8-1)、濾液 1 (E-8-1)、乾燥物 1 (F-8-1) 49.8 g、及び、濾液 2 (G-8-1) を得た。

10 濾液 1 (E-8-1)、及び、濾液 2 (G-8-1) 中に含まれる変性剤 (B-1) は、それぞれ、0.05 及び 0 g であった。

更に、実施例 1 と同様の操作で、フィルム (I-8-1) を得た。

(I-8-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

15 実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-8-1) を得た。

実施例 1 と同様の  $^1\text{H-NMR}$  測定と解析の結果、(式 10) の主鎖構造 100 個に対する (式 9) の転移構造の個数は、乾燥物 (F-8-1) では、0 個であり、フィルム (I-8-1) では、0.003 個と解析された。

### 比較例 3

20 ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と変性剤 (B-1) 0.05 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.2 g、及び、0.01 g であった。

25 密封したオートクレーブを 200 °C に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-9-1) を 100 g 得た。

内容物 (C-9-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-9-1)、濾液 1 (E-9-1)、乾燥物 1 (F-9-1) 49.7 g、及び、濾液 2 (G-9-1) を得た。

濾液 1 (E-9-1)、及び、濾液 2 (G-9-1) 中に含まれる変性剤 (B-1) は、それぞれ、0.006 及び 0 g であった。

更に、実施例 1 と同様の操作で、フィルム (I-9-1) を得た。

(I-9-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  の無水マレイン酸由来のピークは明確に観測されなかった。

#### 実施例 8

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と変性剤 (B-1) 9 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.2 g、及び、0.8 g であった。

密封したオートクレーブを  $200^{\circ}\text{C}$  に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-10-1) を 106.5 g 得た。

内容物 (C-10-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-10-1)、濾液 1 (E-10-1)、乾燥物 1 (F-10-1) 45.7 g、及び、濾液 2 (G-10-1) を得た。

濾液 1 (E-10-1)、及び、濾液 2 (G-10-1) 中に含まれる変性剤 (B-1) は、それぞれ、4.0 及び 0 g であった。

更に、実施例 1 と同様の操作で、フィルム (I-10-1) を得た。

(I-10-1) に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$  に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-10-1) を得た。

実施例 1 と同様の  $^1\text{H-NMR}$  測定と解析の結果、(式 10) の主鎖構造 100 個に対する (式 9) の転移構造の個数は、乾燥物 (F-10-1) では、0 個であり、フィルム (I-10-1) では、0.004 個と解析された。

#### 比較例 4

ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と変性剤 (B-1) 12 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-1)、(B-1) は、それぞれ、0.5

g、及び、2.8 gであった。

密封したオートクレーブを200℃に設定したオイルバスに入れ、5分間振とうし、塊状の内容物(C-11-1)を100.5 g得た。塊状であるため、取り出し操作は困難であった。

- 5 内容物(C-11-1)のうちの50 gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-11-1)、濾液1(E-11-1)、乾燥物1(F-11-1) 43.7 g、及び、濾液2(G-11-1)を得た。

濾液1(E-11-1)、及び、濾液2(G-11-1)中に含まれる変性剤(B-1)は、それぞれ、5.3及び0 gであった。

- 10 更に、実施例1と同様の操作で、フィルム(I-11-1)を得た。

(I-11-1)に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-11-1)を得た。

## 15 実施例9

ポリフェニレンエーテル(A-1)10 kgと変性剤(B-1)200 gを奈良機械社製パドルドライヤー中に入れ、内部を攪拌しながら窒素置換した。

窒素置換後、パドルドライヤーを密封し、内部を攪拌しながら、ジャケット温度を室温から180℃まで1時間かけて昇温した。

- 20 1時間180℃に保温した後、ジャケット温度を1時間かけ室温まで降温した。

パウダー状の内容物(C-12-1)を9.85 kg得た。

内容物(C-12-1)のうちの50 gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-12-1)、濾液1(E-12-1)、乾燥物1(F-12-1)  
25 ) 49.2 g、及び、濾液2(G-12-1)を得た。

濾液1(E-12-1)、及び、濾液2(G-12-1)中に含まれる変性剤(B-1)は、それぞれ、0.2及び0 gであった。

更に、実施例1と同様の操作で、フィルム(I-12-1)を得た。

(I-12-1)に対する赤外分光測定では、 $1790\text{ cm}^{-1}$ に、ポリフェ



ニレンエーテルに付加した、無水マレイン酸由来のピークが観測された。

実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体（J-12-1）を得た。

実施例 1 と同様の  $^1\text{H-NMR}$  測定と解析の結果、（式 10）の主鎖構造 100 個に対する（式 9）の転移構造の個数は、乾燥物（F-12-1）では、0.001 個であり、フィルム（I-12-1）では、0.004 個と解析された。

更に、内容物（C-12-1）の内の 1 kg、及び、（A-1）を 1 kg、旭化成社製ポリアミド 6, 6 樹脂「レオナ樹脂 1300S」1.6 kg、旭化成社製水添 SB ブロックコポリマー「タフテック H1077」0.4 kg をヘンシェルミキサーで混合し、バレル温度を 340℃ に設定したウェルナー社製 ZSK-25 型押出機を用いて押出混練を行い、ペレット（P-12-1）を得た。

射出成形機を用いて、ペレット（P-12-1）より、ASTM 規格試験片 15 を射出成形し、ASTM 規格に従って、引張強度（ASTM D-638: 23℃）、引張破断伸び（ASTM D-638: 23℃）、アイゾット（ノッチ付き）衝撃強度（ASTM D-256: 23℃）を測定した。

測定の結果、引張強度は 61 MPa、引張破断伸びは 100% 以上、アイゾット（ノッチ付き）衝撃強度は 500 J/m であった。

## 20 比較例 5

実施例 9 と同様に、（A-1）2 kg、及び、旭化成社製ポリアミド 6, 6 樹脂「レオナ樹脂 1300S」1.6 kg、旭化成社製水添 SB ブロックコポリマー「タフテック H1077」0.4 kg をヘンシェルミキサーで混合し、バレル温度を 340℃ に設定したウェルナー社製 ZSK-25 型押出機を用いて押出混練を行い、ペレット（P-13-1）を得た。

射出成形機を用いて、ペレット（P-13-1）より、ASTM 規格試験片を射出成形し、ASTM 規格に従って、引張強度（ASTM D-638: 23℃）、引張破断伸び（ASTM D-638: 23℃）、アイゾット（ノッチ付き）衝撃強度（ASTM D-256: 23℃）を測定した。

測定の結果、引張強度は 57 MPa、引張破断伸びは 5 %、アイゾット（ノッチ付き）衝撃強度は 27 J/mであった。

#### 実施例 10

- ポリフェニレンエーテル（A-1）100 gと変性剤（B-3）2 gを用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た（A-1）、（B-3）は、それぞれ、0.2 g、及び、0.8 gであった。

密封したオートクレーブを 200℃に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物（C-14-1）を 100.5 g 得た。

- 10 内容物（C-14-1）のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1（D-14-1）、濾液 1（E-14-1）、乾燥物 1（F-14-1）48.9 g、及び、濾液 2（G-14-1）を得た。

濾液 1（E-14-1）、及び、濾液 2（G-14-1）中に含まれる変性剤（B-3）は、それぞれ、0.5 及び 0 g であった。

- 15 実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体（J-14-1）を得た。

実施例 1 と同様の<sup>1</sup>H-NMR測定と解析の結果、（式 10）の主鎖構造 100 個に対する（式 9）の転移構造の個数は、乾燥物（F-14-1）では、0 個であり、フィルム（I-14-1）では、0.002 個と解析された。

#### 20 実施例 11

ポリフェニレンエーテル（A-1）100 gと変性剤（B-4）2 gを用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た（A-1）、（B-4）は、それぞれ、0.2 g、及び、0.6 gであった。

- 25 密封したオートクレーブを 200℃に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物（C-15-1）を 100.2 g 得た。

内容物（C-15-1）のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1（D-15-1）、濾液 1（E-15-1）、乾燥物 1（F-15-1）49.2 g、及び、濾液 2（G-15-1）を得た。

濾液 1 (E-15-1)、及び、濾液 2 (G-15-1) 中に含まれる変性剤 (B-4) は、それぞれ、0.4 及び 0 g であった。

実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-15-1) を得た。

- 5 実施例 1 と同様の  $^1\text{H}$ -NMR 測定と解析の結果、(式 10) の主鎖構造 100 個に対する (式 9) の転移構造の個数は、乾燥物 (F-15-1) では、0 個であり、フィルム (I-15-1) では、0.003 個と解析された。

#### 実施例 1 2

- 10 ポリフェニレンエーテル (A-1) 100 g と変性剤 (B-5) 2 g を用い、実施例 1 と同様の操作で、窒素置換したオートクレーブ中に密封した。

減圧・窒素置換時に、系外に出た (A-1)、(B-5) は、それぞれ、0.6 g、及び、0.5 g であった。

密封したオートクレーブを 130 °C に設定したオイルバスに入れ、5 分間振とうし、パウダー状の内容物 (C-16-1) を 100.0 g 得た。

- 15 内容物 (C-16-1) のうちの 50 g から、実施例 1 と同様の操作で、洗浄物 1 (D-16-1)、濾液 1 (E-16-1)、乾燥物 1 (F-16-1) 49.2 g、及び、濾液 2 (G-16-1) を得た。

濾液 1 (E-16-1)、及び、濾液 2 (G-16-1) 中に含まれる変性剤 (B-5) は、それぞれ、0.5 及び 0 g であった。

- 20 実施例 1 と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体 (J-16-1) を得た。

実施例 1 と同様の  $^1\text{H}$ -NMR 測定と解析の結果、(式 10) の主鎖構造 100 個に対する (式 9) の転移構造の個数は、乾燥物 (F-16-1) では、0 個であり、フィルム (I-16-1) では、0.004 個と解析された。

#### 25 実施例 1 3

ポリフェニレンエーテル (A-1) 50 kg と変性剤 (B-1) 2 kg を、ジャケット加熱可能な奈良機械 (株) 社製 NPD-16W 型バドルドライヤー中に入れ内部を窒素置換した。

ジャケットに加熱水蒸気を導入し 200 °C まで 1 時間かけて加熱した。

ジャケット温度が200℃に到達した後、2時間保温した後、冷水をジャケットに流し冷却した。

内容物(C-17-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-17-1)、濾液1(E-17-1)、乾燥物1(F-17-1)  
5) 49.0g、及び、濾液2(G-17-1)を得た。

濾液1(E-17-1)、及び、濾液2(G-17-1)中に含まれる変性剤(B-1)は、それぞれ、0.3及び0gであった。

実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-17-1)を得た。

10 実施例1と同様の<sup>1</sup>H-NMR測定と解析の結果、(式10)の主鎖構造100個に対する(式9)の転移構造の個数は、乾燥物(F-17-1)では、0.001個であり、フィルム(I-17-1)では、0.0045個と解析された。

#### 実施例14

15 ポリフェニレンエーテル(A-1)150kgと変性剤(B-1)2kgを、ジャケット加熱および冷却が可能な三井鉱山(株)社製FM500型ヘンシェルミキサーに入れ内部を窒素置換した。

攪拌羽根を高速回転し、剪断発熱により内容物を200℃まで50分かけて加熱した。

20 内部温度が200℃に到達した後、5分間高速回転を継続した後、冷水をジャケットに流し冷却した。

内容物(C-18-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-18-1)、濾液1(E-18-1)、乾燥物1(F-18-1)  
) 49.3g、及び、濾液2(G-18-1)を得た。

25 濾液1(E-18-1)、及び、濾液2(G-18-1)中に含まれる変性剤(B-1)は、それぞれ、0.25及び0gであった。

実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-18-1)を得た。

実施例1と同様の<sup>1</sup>H-NMR測定と解析の結果、(式10)の主鎖構造

100個に対する(式9)の転移構造の個数は、乾燥物(F-18-1)では、0.001個であり、フィルム(I-18-1)では、0.003個と解析された。

#### 実施例15

- 5     ポリフェニレンエーテル(A-1)150kgと変性剤(B-1)2kgを、ジャケット加熱可能な三井鉱山(株)社製FM500型ヘンシェルミキサーに入れ内部を窒素置換した。

   攪拌羽根を高速回転し、剪断発熱により内容物を160℃まで40分かけて加熱した。

- 10    内部温度が160℃に到達した後、内部を窒素置換した容量500Lのホッパーに内容物を移送し、1日間放置した後、内容物を取り出した。

   内容物(C-19-1)のうちの50gから、実施例1と同様の操作で、洗浄物1(D-19-1)、濾液1(E-19-1)、乾燥物1(F-19-1)49g、及び、濾液2(G-19-1)を得た。

- 15    濾液1(E-19-1)、及び、濾液2(G-19-1)中に含まれる変性剤(B-1)は、それぞれ、0.15及び0gであった。

   実施例1と同様に、透明の淡い黄色で、異物は見られない平板状成形体(J-19-1)を得た。

- 20    実施例1と同様の<sup>1</sup>H-NMR測定と解析の結果、(式10)の主鎖構造100個に対する(式9)の転移構造の個数は、乾燥物(F-19-1)では、0個であり、フィルム(I-19-1)では、0.002個と解析された。

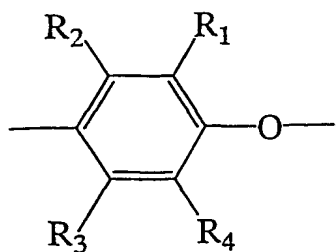
#### 産業上の利用可能性

- 25    本発明の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂は、十分に官能化され、かつ、色調・外観と耐熱性・機械物性のバランスが良い。さらに、製法における、設備面・エネルギー面での問題がなく、産業界の要求に十分応える変性されたポリフェニレンエーテル樹脂を提供することが可能になった。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) (式1)の主鎖構造をもつポリフェニレンエーテル100重量部と  
 (B) 共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィ  
 5 ル化合物又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択され  
 る変性剤0.01~10.0重量部との反応生成物であり、かつ、(式1)の  
 フェニレンエーテルユニット100個に対して、(式2)で表される転移構造  
 の含有量が0.01個未満である、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂。

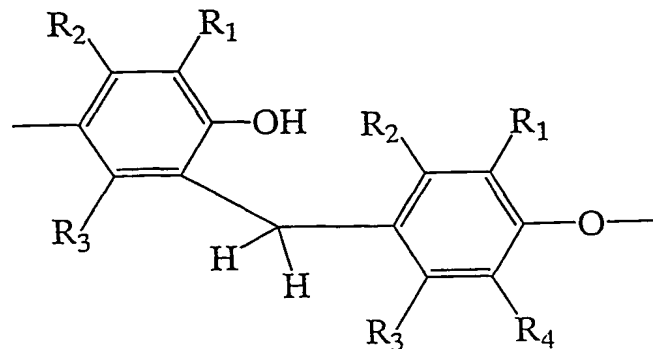
10



..... (式1)

- 15 (R<sub>1</sub>、R<sub>4</sub>は、それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アル  
 キル、フェニル、アミノアルキル、炭化水素オキシを表わす。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は、  
 それぞれ独立して、水素、第一級もしくは第二級の低級アルキル、フェニルを  
 表わす。)

20



..... (式2)

25

- (R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>は、式1と同様に定義される。)
2. (式1)のフェニレンエーテルユニット100個に対して、(式2)で表  
 される転移構造の含有量が0.005個未満である請求項1に記載の変性され  
 たポリフェニレンエーテル樹脂。

3. 融点が240℃～260℃であり、平均粒径が3.0μm～1.0mmの  
パウダー状のものである請求項1に記載の変性されたポリフェニレンエーテ  
ル樹脂。

4. 融点が240℃～260℃であり、平均粒径が3.0μm～1.0mmの  
5 パウダー状のものである請求項2に記載の変性されたポリフェニレンエーテ  
ル樹脂。

5. 変性剤(B)が、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマレ  
イミド、イタコン酸、リンゴ酸、グリシジルアクリレート、又はグリシジルメ  
タクリレートである請求項1に記載の変性されたポリフェニレンエーテル樹  
10 脂。

6. ポリフェニレンエーテル(A)100重量部に対して、0.2～3.0重  
量部の変性剤(B)を反応して得られる請求項1に記載の変性されたポリフェ  
ニレンエーテル樹脂。

7. (A)(式1)の主鎖構造をもつポリフェニレンエーテル100重量部と  
15 (B)共役非芳香族ジエン化合物、1個のジエノフィル基を有するジエノフィ  
ル化合物又はこれらのジエン又はジエノフィル化合物の前駆体より選択され  
る変性剤0.01～10.0重量部との混合物を、室温以上で且つ(A)の融  
点以下の反応温度で反応させる、変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製  
造方法。

20 8. ポリフェニレンエーテル(A)が、溶液より沈殿して得られるパウダー状  
のもので、融点が240℃～260℃のポリフェニレンエーテルである請求項  
7に記載の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法。

9. 反応温度が100～230℃の範囲である請求項7に記載の変性されたポ  
リフェニレンエーテル樹脂の製造方法。

25 10. 反応温度が150～200℃の範囲である請求項7に記載の変性された  
ポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法。

11. バドルドライヤーを用い製造する請求項7に記載の変性されたポリフェ  
ニレンエーテル樹脂の製造方法。

12. ヘンシェルミキサーを用い製造する請求項7に記載の変性されたポリフ

エニレンエーテル樹脂の製造方法。

13. ホッパーを用い製造する請求項7に記載の変性されたポリフェニレンエーテル樹脂の製造方法。

14. 変性剤(B)が、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、フェニルマ  
5 レイミド、イタコン酸、リンゴ酸、グリシジルアクリレート、又はグリシジル  
メタクリレートである請求項7に記載の変性されたポリフェニレンエーテル  
樹脂の製造方法。

15. ポリフェニレンエーテル(A) 100重量部に対して、0.2～3.0  
重量部の変性剤(B)を反応して得られる請求項7に記載の変性されたポリフ  
10 エニレンエーテル樹脂の製造方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02645

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G65/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08G65/00-65/48

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 546497 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD), 16 June, 1993 (16.06.93), Claims & JP, 5-271405, A & US, 5326813, A	1-9, 11-15
X	JP 4-239036 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 26 August, 1992 (26.08.92), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1, 2, 5-7, 9-15
X	JP 3-35020 A (Shell International Research Maatshappij B.V.), 15 February, 1991 (15.02.91), Claims; page 6, lower left column, lines 2 to 5; page 7, lower left column, lines 10 to 13; page 8, lower right column, lines 15 to 18; examples 1 to 4 & EP, 403023, A & AU, 9057021, A & CA, 2018682, A & CN, 1048046, A & BR, 9002795, A & US, 5310820, A	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
29 May, 2000 (29.05.00)Date of mailing of the international search report  
06 June, 2000 (06.06.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02645

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-148357 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 15 June, 1993 (15.06.93), Claims (Family: none)	1-15
A	JP 63-503392 A (General Electric Company), 08 December, 1988 (08.12.88), Claims & WO, 87/07279, A & US, 5015698, A & KR, 9709193, B & BR, 8707316, A & AU, 8773297, A & EP, 248263, A	1-15
A	JP 63-500803 A (General Electric Company), 24 March, 1988 (24.03.88), Claims & WO, 87/00540, A & NL, 8502116, A & AU, 8661996, A & EP, 232363, B & BR, 8606822, A & US, 4888397, A & DE, 3670091, T2 & KR, 9411161, B	1-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/48

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> C08G65/00-65/48

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 546497, A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 16. 6月. 1993 (16. 06. 93) 特許請求の範囲 & JP, 5-271405, A&US, 53268 13, A	1-9, 11-15
X	JP, 4-239036, A (旭化成工業株式会社) 26. 8月. 1992 (26. 08. 92) 特許請求の範囲及び【0017】 (ファミリーなし)	1, 2, 5-7, 9-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 05. 00

国際調査報告の発送日

06.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 吉澤 英一



4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-35020, A (シェル・インターナショナル・リサーチ・マーチャッピイ・ベー・ウイ) 15. 2月. 1991 (15. 02. 91) 特許請求の範囲、第6頁左下欄第2-5行、第7頁左下欄第10-13行、第8頁右下欄第15-18行、及び、実施例1-4&EP, 403023, A&AU, 9057021, A&CA, 2018682, A&CN, 1048046, A&BR, 9002795, A&US, 5310820, A	1-15
A	JP, 5-148357, A (旭化成工業株式会社) 15. 6月. 1993 (15. 06. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
A	JP, 63-503392, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 8. 12月. 1988 (08. 12. 88) 特許請求の範囲&WO, 87/07279, A&US, 5015698, AKR, 9709193, B&BR, 8707316, A&AU, 8773297, A&EP, 248263, A	1-15
A	JP, 63-500803, A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 24. 3月. 1988 (24. 03. 88) 特許請求の範囲&WO, 87/00540, A&NL, 8502116, A&AU, 8661996, A&EP, 232363, B&BR, 8606822, A&US, 4888397, A&DE, 3670091, T2&KR, 9411161, B	1-15